Über einige

organische Borverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Fritz Hillringhaus

aus

Barmen.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

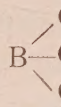
Referent: Professor Dr. Michaelis.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Seinem lieben Bruder!

Einleitung.

Borsäureäther der aliphatischen Reihe wurden zuerst im Jahre 1846 von Ebelmen und Bouquet[1] durch Einwirkung von Chlorbor auf die betreffenden Alkohole dargestellt. Die Angaben der genannten Chemiker wurden später durch Bowman vollkommen bestätigt. Ein anderes Verfahren zur Darstellung von Borsäureäthern wurde 1856 von Rose angegeben. Dasselbe beruht auf der trockenen Destillation eines innigen Gemenges von Kaliumäthylsulfat mit wasserfreiem Borax. Die so dargestellten Borsäureäther leiten sich in ihrer Zusammensetzung von der normalen Borsäure ab



in welcher die Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-B. 5, 154.

Diese neutralen Borsäureester stellen wasserhelle Flüssigkeiten dar, welche sich mit dem Wasserdampf der Luft sogleich unter Abscheidung von Borsäure zersetzen und, angezündet, mit intensiv grüner Flamme und unter Entweichen von Borsäuredämpfen brennen.

Das Trimethylborat siedet bei 65° C., das Triäthylborat bei 120° C.

Schiff stellte Borsäureäther dar, die sich von höheren Borsäuren und deren Anhydriden ableiten, und zwar erhielt er Ester folgender höher kondensierter Borsäuren:

Monoborsäuren:

H_3BO_3

HBO_2,

Diborsäuren:

$H_4B_2O_5$

$H_2B_2O_5$

B_2O_3,

Triborsäuren:

$H_5B_3O_7$

$H_3B_3O_6$

HB_3O_5,

Tetraborsäuren:

$H_6B_4O_9$

$H_4B_4O_8$

$H_2B_4O_7$.

Die erste Mono-Verbindung, die Schiff darstellte, war das Monoäthylborat.

Er erhielt dasselbe durch Einwirkung von Borsäureanhydrid auf Alkohol und Erhitzen des entstandenen neutralen Gemisches auf 140—150° C. Die im Kolben zurückbleibende Monoverbindung stellt eine gelblich gefärbte syrupöse Flüssigkeit dar. Dieses Monoäthylborat $B(C_2H_5)O_2$ würde nach dem Vorherigen dem in der Tabelle erwähnten ersten Anhydrid der Borsäure HBO_2 entsprechen.

Die Reaktionen der Monoverbindung decken sich fast vollständig mit denen des neutralen Esters. Die Verbindung zieht sehr leicht Feuchtigkeit an und zersetzt sich allmählich in Alkohol und Borsäure. Lässt man auf das Monoäthylat Alkohol einwirken, so erfolgt nach einiger Zeit eine Umsetzung in Borsäurehydrat und Triäthylborat nach folgender Gleichung:

$$3\,B(C_2H_5)O_2 + 3\,C_2H_5OH = 2\,B(OC_2H_5)_3 + H_3BO_3.$$

Unterwirft man das Monoäthylborat der trockenen Destillation, so entlässt dasselbe noch gegen 190° C. reines Triäthylborat. Erhält man die Temperatur längere Zeit auf 200° C., so vollendet sich diese Reaktion nicht, sondern es findet dies erst bei einer Temperatur von 270—280° C. statt, bei welcher die Masse unter Aufschäumen die letzten Mengen von Triäthylborat von sich giebt.

Als Rückstand erhielt Schiff eine glasige Masse. Er behandelte diese mit wasserfreiem Äther, filtrierte von der ungelösten Borsäure ab und erhielt als

Rückstand das Äthyltriborat $B_3(C_2H_5)O_5$, welches dem zweiten Anhydrid der Triborsäure entspricht. Das Äthyltriborat verdankt seine Entstehung einer Zersetzung des Monoäthylborats, welches zerfällt nach der Gleichung:

$$4\,B(C_2H_5)O_2 = B(OC_2H_5)_3 + B_3(C_2H_5)O_5.$$

Der absolute Alkohol wirkt auf das Äthyltriborat in ähnlicher Weise zersetzend, wie auf das Monoborat, jedoch erst bei höherer Temperatur:

$$3\,B_3(C_2H_5)O_5 + 12\,C_2H_5OH = 5\,B(OC_2H_5)_3 + 4H_3BO_3.$$

Auf gleiche Weise sind von Schiff die Methyl- und Amylverbindungen dargestellt worden.

Sehr leicht gelang es ihm, ausserdem Doppeläther herzustellen. Wie oben bereits erwähnt, resultiert, wenn man auf Monoäthylborat absoluten Alkohol einwirken lässt, sofort das Triäthylborat und Äthyltriborat.

Eine ähnliche Umsetzung sollte man erwarten, wenn man höhere Alkohole auf das Monoäthylborat einwirken lässt. Es müssen sich dann zwei Moleküle Ester entweder mit drei gleichen Alkohol-Radikalen bilden

$$3\,B(C_2H_5)O_2 + 3\,C_5H_{11}OH = B(OC_2H_5)_3 + B(OC_5H_{11})_3 + H_3BO_3$$

oder Doppelester

$$3\,B(C_2H_5)O_2 + 3\,C_5H_{11}OH = B(C_2H_5)(C_5H_{11})_2O_3 + B(C_5H_{11})(C_2H_5)_2O_3 + H_3BO_3.$$

Es zeigte sich, dass die Reaktion hauptsächlich nach letzterer Gleichung erfolgt, dass aber erstere dabei nicht ausgeschlossen ist. Schiff stellte auf diese Weise das Äthyldiamylborat, das Diäthylamylborat und das Methyldiäthylborat dar. Diese Doppeläther brennen mit grün gesäumter Flamme und verhalten sich vollständig wie die übrigen Borsäureäther. Erhitzt man die beiden ertgenannten mit Amylalkohol auf 160—180° C., so werden sie unter Ausscheidung von Äthylalkohol grösstenteils in Triamylborat verwandelt. Das Methyldiäthylborat zeigt entsprechende Reaktionen.

Um zu sehen, ob auch hochmolekulare Alhohole reagieren, benutzte Schiff den Cetylalkohol. Derselbe reagiert jedoch anders.

Bei der Einwirkung von Borsäureanhydrid auf den Cetylalkohol resultiert neben Borsäureäther nicht Borsäurehydrat, sondern direkt Wasser. Es gelang Schiff, nur das Monocetylborat darzustellen.

$$B(C_{16}H_{33})O_2.$$

Das Resultat der Umsetzung zwischen Borsäure und Cetylalkohol ist ausgedrückt in der Gleichung:

$$B_2O_3 + 2C_{16}H_{33}OH = 2B(C_{16}H_{33})O_2 + H_2O.$$

Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass die Bildung des Cetylborats in 2 Phasen vor sich geht und zwar:

I. $B_2O_3 + C_{16}H_{33}OH = B(C_{16}H_{33})O_2 + HBO_2.$

II. $HBO_2 + C_{16}H_{33}OH = B(C_{16}H_{33})O_2 + H_2O.$

In ähnlicher Weise wie der Cetylalkohol, reagiert das Glycerin. Auch hier bildet sich neben dem Glycerylborat $B(C_3H_5)O_3$ Wasser.

Diese Verbindung ist das Resultat folgender Umsetzung:

$$2\,C_3H_5(OH)_3 + B_2O_3 = 3\,H_2O + 2\,B(C_3H_5)O_3.$$

Das Glycerylborat $B(C_3H_5)O_3$ bildet eine gelbe hornartige, durchschimmernde Substanz, welche sehr hygroskopisch ist. Die Verbindung zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt und geht allmählich in den flüssigen Zustand über. In eine Flamme gebracht, verbrennt sie mit grünem Lichte unter Zurücklassung von viel Kohle enthaltender Borsäure.

Unter den Estern der Fettreihe sind auch solche der aromatischen Reihe von Schiff dargestellt worden. Derselbe liess 2 Teile Borsäure auf 3 Teile Phenol einwirken, aus der er durch Ausziehen mit Äther ein Monophenylborat erhielt.

Letzteres entsteht nach der Gleichung:

$$B_2O_3 + C_6H_5OH = B(C_6H_5)O_2 + HBO_2.$$

Das Monophenylborat stellt dicke, terpentinartige Flüssigkeit dar.

Beim weiteren Erhitzen tritt eine weitere Menge B_2O_3 in Reaktion und es entsteht eine dickflüssige Masse. Dieselbe wird noch weiter erhitzt, um noch etwa vorhandenes freies Phenol zu verjagen. Man erhält auf diese Weise das Phenyltriborat

$$B_3(C_6H_5)O_5.$$

Das Phenyltriborat entsteht aus dem anfangs gebildeten Monophenylborat in einer zweiten Phase der Einwirkung:

$$2\,B(C_6H_5)O_2 + 2\,HBO_2 + B_2O_3 = 2\,B_3(C_6H_5)O_5 + H_2O.$$

In letzterer Reaktion unterscheiden sich die aromatischen Verbindungen von jenen der Fettreihe; die Borate dieser letzteren können nicht direkt mit Borsäure zu den betreffenden Triboraten verbunden werden.

Das Monophenylborat lässt sich auf 250° C. erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt; dieselbe beginnt erst bei 350° C. und ist der Umsetzungsweise der früher behandelten monoalkoholischen Borate gewissermassen analog. Wie bei diesen, so entsteht auch hier ein Triborat, aber das andere Produkt ist kein trialkoholisches Borat, sondern ein dialkoholisches, ein gesättigter Äther der Diborsäure $B_2H_4O_5$.

Das Tetraphenyldiborat entsteht nach folgender Gleichung:

$$5\,B(C_6H_5)O_2 = B_2(C_6H_5)_4O_5 + B_3(C_6H_5)O_5.$$

Besser lässt sich dieses Tetraphenyldiborat erhalten, wenn man Triäthylborat mit Phenol zusammenbringt. Man erhitzt eine Mischung beider im Schiessofen während 12 Stunden auf 160 bis 180° C. Es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten keine Borsäure mehr ausscheidet. Beim Destillieren dieses Gemisches bleibt in dem Kolben über 300° C. nur Tetraphenyldiborat

zurück. Die Einwirkung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2B(O\,C_2H_5)_3 + 5\,C_6H_5OH =$$
$$B_2(C_6H_5)_4O_5 + C_6H_5O\,.\,C_2H_5 + 5\,C_2H_5OH.$$

Phenylhaltige Doppeläther zu erhalten, gelang Schiff nicht.

Bei der Einwirkung von Monoäthylborat oder Monomethylborat auf Anilin erhielt Schiff eine weisse flockige Masse, die ein Additionsprodukt von B_2O_3 zu $C_6H_5NH_2$ ist und von Schiff als Boranilid bezeichnet wurde.

Die bisher von Schiff dargestellten Phenylester der Borsäure, das

Monophenylborat $B(C_6H_5)O_2$,
Phenyltriborat $B_3(C_6H_5)O_5$,
Tetraphenylborat $B_2(C_6H_5)_4O_5$,

sind sämtlich nicht flüchtig und nicht krystallisierende Körper und es ist somit auch nicht zu erweisen, dass dieselben die oben bezeichneten Körper sind.

Es erschien mir deshalb nicht ohne Interesse, unzersetzt flüchtige Borsäureester darzustellen. Als solche erwiesen sich die neutralen Borsäurephenylester, die den von Ebelmen und Bouquet dargestellten Estern der aliphatischen Reihe entsprechen. Dieselben lassen sich sehr leicht darstellen, wenn man Bortrichlorid mit den einwertigen Phenolen zusammenbringt. Dieselben stellen mit Ausnahme des Naphtylester dicke ölige Flüssigkeit dar, welche nach einiger Zeit im Exsikkator krystallinisch erstarren.

Der Naphtylester bildet weisse, krystallinische Blättchen. Wie von der Borsäure, so habe ich auch die Ester der Monophenylborsäure dargestellt und zwar durch Einwirkung von Monophenylborchlorid auf Phenole.

Auch die auf diese Weise erhaltenen Ester, wie Phenol-, Kresol-, Naphtolester sind Öle, welche nach einiger Zeit im Exsikkator krystallinisch erstarren.

Die Ester färben die Flamme intensiv grün und zersetzen sich an der Luft in Borsäure resp. Monophenylborsäure und das betreffende Phenol.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Bor.

Das Bor wurde nach der Methode von Gattermann[1] dargestellt.

50 g Magnesiumpulver wurden mit 100 g entwässertem, fein gepulvertem Borax verrieben, das Gemisch in einem hessischen Tiegel, in welchem sich auf dem Boden eine Schicht von reinem Borax befand, fest gestampft und über dieser, um jegliche Luft fernzuhalten, noch eine zweite Schicht von reinem Borax gegeben. Der Tiegel wurde mit Gyps verschlossen und in einem Kohlenofen erhitzt. Es genügt, den Kohlenofen einmal mit Kohlen zu füllen und herabbrennen zu lassen. Das Reaktionsprodukt stellte eine grauschwarze feste Masse dar, welche fein zerrieben und behufs Entfernung des überschüssigen Borax verschiedentlich mit kochendem Wasser ausgelaugt wurde. Um auch das Magnesiumoxyd vom Bor zu trennen, wurde

[1]) L. Gattermann. Ber. 22 I, 195.

mit konzentrierter HCl gekocht, mit Wasser verdünnt und filtriert.

Der Rückstand wird nun bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen, hierauf mit Alkohol und Äther und auf dem Wasserbade getrocknet. Das Bor stellt jetzt ein grauschwarzes Pulver dar, welches noch durch kleine Mengen von Magnesiumverbindungen, sowie durch Borstickstoff verunreinigt ist. Zur Herstellung des im folgenden angegebenen Bortrichlorids ist es jedoch sehr gut zu verwenden.

Ausbeute aus 50 g Mg und 100 g Borax 15 g reines Bor.

Zur Darstellung von Bortrichlorid wurden 6 g Bor in ein Verbrennungsrohr gefüllt und im Wasserstoffstrome bei gelindem Erwärmen von anhängender Feuchtigkeit befreit. Man liess hierauf erkalten und leitete, um die Entstehung von Salzsäure zu vermeiden, einen Strom trockener Luft durch. Alsdann wurde Chlor hinübergeleitet. Mit dem Verbrennungsrohr ist eine Péligotsche Röhre verbunden, an welcher sich durch ein Glasrohr verbunden, ein etwas Quecksilber enthaltendes Einschmelzrohr befindet. In letzterem wird das Bortrichlorid aufgefangen und, nach dem Zuschmelzen der Röhre, durch häufiges Schütteln mit dem Quecksilber von dem überschüssigen Chlor befreit. Die Péligotsche Röhre wie die Einschmelzröhre müssen stark gekühlt werden.

Ausbeute aus 6 g Bor 20 g BCl_3.

Einwirkung
von Bortrichlorid auf Phenol.

Borsäuretriphenylester.

$$B(O C_6 H_5)_3.$$

12 g Phenol wurden mit wasserfreiem Benzol in ein Einschmelzrohr gegeben; dasselbe wurde mit Kältemischung stark abgekühlt und alsdann 5 g Bortrichlorid hinzudestilliert.

Obige Mengenverhältnisse wurden angewandt, um zu dem neutralen Borsäureester

$$B(O C_6 H_5)_3$$

nach folgender Gleichung:

$$B Cl_3 + 3 C_6 H_5 OH = B(O C_6 H_5)_3 + 3 H Cl$$

zu gelangen.

Die Einschmelzröhre wurde hierauf während einer Nacht auf 70—80° C. erhitzt. Beim Öffnen derselben, welches erst nach vorheriger starker Abkühlung geschah, entwich eine grosse Menge Salzsäure, ein Zeichen, dass eine Reaktion erfolgt sein musste. Um das überschüssige Bortrichlorid zu entfernen, wurde die Röhre einige Zeit in lauwarmes Wasser gestellt. Der Inhalt der Röhre wurde in einen vollständig trockenen Fraktionskolben gegeben und nach vorherigem Abdestillieren des Benzols auf dem Wasserbade fraktioniert.

Zwischen 120—200° C. ging eine klare Flüssigkeit über, die neben etwas Benzol eine chlorhaltige Substanz enthielt. Das Thermometer stieg nun sehr schnell bis über 300° C.

Die Vorlage wurde hierauf gewechselt und ohne Thermometer weiter fraktioniert. Es ging hierbei eine fast vollständig wasserhelle, schwere, ölige Flüssigkeit über, welche sich als der neutrale Ester

$$B(OC_6H_5)_3$$

ergab.

Schon am folgenden Tage war das Öl zu einem Krystallkuchen erstarrt.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt etwa bei Handwärme; es liess sich nicht sicher bestimmen, weil die Krystalle schon bei gelindem Erwärmen schmolzen und leicht an der Luft zerflossen. Der Ester ist sehr leicht zu erhalten und resultiert ebenso rein bei der Einwirkung von Borchlorid auf unverdünntes Phenol.

Durch Einwirkung von Bortrichlorid auf den neutralen Ester zu den Verbindungen

$$B<\begin{matrix}Cl_2\\ O\,C_6H_5\end{matrix}$$

und

$$B\begin{matrix}Cl\\ -O\,C_6H_5\\ -O\,C_6H_5\end{matrix}$$

zu gelangen, ist schwierig. Ich erhielt zwar eine geringe Menge dieser Verbindungen, doch liessen sich dieselben wegen der geringen Ausbeute nicht weiter untersuchen.

Der Ester zersetzt sich durch die Feuchtigkeit der Luft nach einiger Zeit, durch Wasser oder Alkohol sogleich in Borsäure und Phenol. Der Geruch des Borsäuretriphenylesters weicht wenig von dem des reinen Phenols ab, wie dieses ja schon von Schiff[1] bei seinem Triäthylborat erwähnt worden ist.

Bei der Analyse des Esters wurde folgendermassen verfahren:

Aus einem Fraktionskölbchen, dessen Fraktionsrohr in eine feine Spitze ausgezogen war, wurde der Ester in ein Wageglaschen hineindestilliert und so in das Verbrennungsrohr gebracht. Die Verbrennung wurde mit Bleichromat ausgeführt und ergab folgende Resultate:

I. 0,1364 g Substanz lieferten 0,3712 g CO_2 = 74,19 % C und 0,0675 g H_2O = 5,49 % H.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. V S. 162.

II. 0,1723 g Substanz lieferten 0,4693 g CO_2, entsprechend 74,3 % C, und 0,0837 g H_2O, entsprechend 5,4 % H.

Die Borbestimmung wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Man bringt in einen gewogenen grossen Porzellantiegel Magnesiumoxyd und glüht bis zum konstanten Gewicht. Alsdann giebt man eine gewogene Menge Substanz, hierauf Wasser und zuletzt kohlensaures Ammoniak hinzu, erhitzt, fügt wieder Wasser hinzu und so fort, bis die organische Substanz vollständig verflüchtigt ist. Hierauf glüht man bis zum konstanten Gewicht. Das Bor wird also aus der Gewichtszunahme als Borsäureanhydrid bestimmt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$B(OC_6H_5)_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3C_6H_5OH.$$
$$2B(OH)_3 = B_2O_3 + 3H_2O.$$

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,8214 g Substanz lieferten 0,0992 g B_2O_3, entsprechend 3,79 % B.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 74,4 %.	74,19 %.	74,3 %.
H = 5,2 „	5,49 „	5,4 „
B = 3,8 „		3,79 „

Einwirkung von Bortrichlorid auf Kresol.

Borsäuretrikresylester.

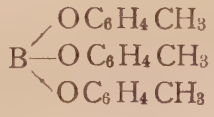
$$B(O C_6 H_4 CH_3)_3.$$

Die Darstellung dieses Esters wurde ungefähr in derselben Weise vorgenommen, wie die des Borsäuretriphenylesters.

5 g Bortrichlorid wurden zu einer 13,7 g Kresol enthaltenden Benzollösung, die sich in einem Einschmelzrohre unter starker Abkühlung befand, hinzudestilliert. Von Benzol wurde ungefähr dieselbe Gewichtsmenge genommen. Das Rohr wurde während 10 Stunden im Schiessofen auf 115° C. erhitzt und nach dem Erkalten sehr vorsichtig geöffnet, wobei auch hier als Zeichen eingetretener Reaktion eine grosse Menge Salzsäure entwich. Das Benzol wurde nun vermittelst Kühler abdestilliert, der Rückstand in ein kleineres Kölbchen gefüllt und

fraktioniert. Das Thermometer blieb sehr lange auf 150° C. stehen, stieg dann, wie bei dem Phenylester, schnell.

Die Vorlage wird nun gewechselt und die übergehende Substanz bis 280° C. aufgefangen, alsdann die Vorlage wiederum gewechselt, das Thermometer entfernt, und das nun übergehende als reiner Borsäuretrikresylester



aufgefangen.

Der Ester hat ähnliche Eigenschaften wie der Phenylester. Er zersetzt sich an der Luft zu Borsäure und Kresol und zeigt vollständig Kresolgeruch.

Das Bor liess sich leicht durch Flammenreaktion nachweisen.

Die Analyse, genau ausgeführt wie beim Phenylester, ergab folgende Resultate:

I. 0,1645 g Substanz lieferten 0,4577 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.

II. 0,1308 g Substanz lieferten 0,3630 g CO_2 und 0,0774 g H_2O.

III. 0,1031 g Substanz lieferten 0,2860 g CO_2 und 0,0603 g H_2O.

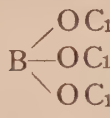
B-Bestimmung:

0,5321 g Substanz ergaben 0,0522 g B_2O_3.

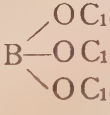
Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C = 75,9 %	75,86 %	75,69 %	75,65 %
H = 6,33 „	6,9 „	6,57 „	6,59 „
B = 3,31 „		3,08 %	

Einwirkung von Bortrichlorid auf β-Naphtol.

Borsäuretrinaphtylester.



2 g Bortrichlorid wurden genau wie bei den früheren Estern mit 7,4 g Naphtol und der doppelten Menge Benzol im Einschmelzrohre zusammengebracht. Diese Menge wurde genommen, um zu dem neutralen Ester



zu gelangen.

Das Einschmelzrohr wurde während einer Nacht über den Schmelzpunkt des Naphtols bis 160° C. erhitzt. Hierauf wurde die Röhre in eine Kältemischung gebracht, wobei sich schon ein dicker Krystallbrei ausschied. Es ist zweckmässig, nicht wie gewöhnlich die Spitze der Röhre aufzublasen, sondern abzubrechen, weil im andern

Falle durch das mit dem überschüssigen BCl_3 austretende Benzol leicht Entzündung erfolgt. Der Krystallbrei wird zur weiteren Verarbeitung sofort auf Thonteller gebracht und im evakuierten Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Um die Masse von dem noch anhaftenden Naphtol zu befreien, wird dieselbe hierauf während einiger Stunden am Rückflusskühler mit wasserfreiem Petroleumäther ausgezogen. Der jetzt noch bleibende Rückstand wird zur Umkrystallisation mit Benzol am Rückflusskühler gekocht, die Lösung heiss filtriert und das Benzol zuerst durch Destillation aus dem Wasserbade, dann durch Verdunsten im evakuierten Exsikkator entfernt.

Der Borsäuretrinaphtylester scheidet sich dann nach einiger Zeit in farblosen Krystallen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 115 ° C.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1011 g Substanz lieferten 0,3032 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81,82 %	81,80 %
H = 4,7 „	5,04 „
B = 2,5 „	

Einwirkung von Monophenylborchlorid[1] auf Phenol.

Monophenylborsäurephenylester.

$$C_6H_5B<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}.$$

2 g Phenylborchlorid wurden mit 2,4 g Phenol — beides in benzolischer Lösung, um eine plötzliche Reaktion zu verhindern — im Einschmelzrohre zusammengebracht und während einer Nacht auf 100° C. erhitzt.

Obige Mengen wurden angewandt, um zu dem neutralen Ester

$$C_6H_5B<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$$

zu gelangen nach der Gleichung:

---

[1]) Das Monophenylborchlorid $C_6H_5BCl_2$ wurde nach Michaelis und Becker durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Quecksilberdiphenyl dargestellt.

$$C_6H_5B<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5OH\\C_6H_5OH\end{matrix} =$$

$$C_6H_5B<\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + 2HCl.$$

Beim Öffnen des Rohres, welches keinen grossen Druck zeigte, entwich Salzsäuregas — ein Zeichen, dass eine Reaktion eingetreten sein musste. Der Inhalt der Röhre wurde nun in einen vollständig trocknen Fraktionskolben gegeben und auf dem Wasserbade das Benzol abdestilliert. Der Rückstand wurde nach nochmaligem Umfüllen in einen kleinen Destillationskolben fraktioniert. Das Thermometer stieg schnell, ohne das grössere Mengen übergegangen wären, auf 300° C., und es destillierte alsdann über 300° C. der reine Monophenylborsäurephenylester. Zuerst bildete derselbe ein dickes Öl, welches sich nach einiger Zeit im Exsikkator in einen Krystallbrei verwandelte.

Das Bor wurde an der alsbald auftretenden Grünfärbung der Flamme am Platindraht nachgewiesen. Der Schmelzpunkt der Substanz liess sich nicht bestimmen, weil diese schon bei gelindem Anwärmen zerfliesst.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1479 g Substanz lieferten 0,4261 g CO_2 und 0,0736 g H_2O.

II. 0,1648 g Substanz lieferten 0,4745 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

0,4531 g Substanz ergaben 0,0055 g B_2O_3, entsprechend 3,75 % B.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 78,83 %.	78,60 %	78,52 %.
H = 5,48 „	5,54 „	5,6 „
B = 4,01 „	3,75 %.	

Einwirkung von Monophenylborchlorid auf Kresol.

Monophenylborsäurekresylester.

$$C_6H_5{<}\begin{matrix}O\,C_6H_4\,CH_3\\O\,C_6H_4\,CH_3\end{matrix}$$

Dieser Ester wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie der Phenylester.

2 g Phenylborchlorid wurden mit 2,7 g Kresol im Schiessrohre während einer Nacht auf 120° C. erhitzt. Diese Mengenverhältnisse wurden angewandt, um zur Verbindung

$$C_6H_5B{<}\begin{matrix}O\,C_6H_4(CH_3)\\O\,C_6H_4(CH_3)\end{matrix}$$

zu gelangen.

Beim Öffnen des Schiessrohres entwich Salzsäuregas, ein Zeichen, dass eine Reaktion eingetreten sein musste.

Das Benzol wurde alsdann auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Bei 300° C. gingen nur geringe Mengen über, während über 300° C. der reine Ester destillierte.

Derselbe stellte ein gelblich gefärbtes, dickes Öl dar, welches ebenfalls krystallinisch erstarrte.

Die Gegenwart von Bor liess sich auch hier an der grünen Flamme am Platindraht feststellen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2162 g Substanz lieferten 0,6283 g CO_2 und 0,1241 g H_2O.

II. 0,2234 g Substanz lieferten 0,6490 g CO_2 und 0,1287 g H_2O.

0,4326 g Substanz lieferten 0,047 g B_2O_3, entsprechend 3,42 % B.

Berechnet:	Gefunden;	
	I.	II.
C = 79,47 %.	79,24 %	79,23 %.
H = 6,29 „	6,38 „	6,40 „
B = 3,64 „	3,42 %.	

Einwirkung von Monophenylborchlorid auf Naphtol.

Monophenylborsäurenaphtylester.

$$C_6H_5B<\begin{matrix}O\,C_{10}H_7\\O\,C_{10}H_7.\end{matrix}$$

2 g Phenylborchlorid wurden mit der auf die Formel

$$C_6H_5B<\begin{matrix}O\,C_{10}H_7\\O\,C_{10}H_7\end{matrix}$$

berechneten Menge = 3,6 g — Naphtol, beides in benzolischer Lösung, im Schiessrohre zusammengebracht und während einer Nacht auf 180° C. erhitzt.

Die Röhre wurde hierauf abgekühlt, um beim Öffnen derselben das Herausspritzen von Benzol zu vermeiden.

Letzteres wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Das Thermometer steigt auch hier — ohne dass vorher etwas übergegangen ist — schnell auf 300° C. Über 300° C. geht der ziemlich dunkel gefärbte Ester über. Derselbe wird reiner erhalten, wenn

man ihn im Vakuum destilliert. Der Gehalt an Bor wurde an der grünleuchtenden Flamme des Bunsenbrenners erkannt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2769 g Substanz ergaben 0,8448 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 83,42 %	83,20 %
H = 5,08 „	5,20 „
B = 2,94 „	

Die Verbindung bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, die allmählich erstarrt.

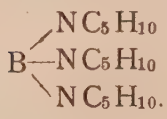
Da die Einwirkung von Bortrichlorid auf Phenole sehr gut von statten ging, so versuchte ich, Bortrichlorid auf andere organische Verbindungen, wie z. B. Piperidin und auf die sekundären Amine einwirken zu lassen. Ich erhielt auf diese Weise Verbindungen, in denen nur ein Atom Chlor durch den Aminrest ersetzt war und die als Chlorborine bezeichnet werden sollen.

Nur beim Piperidin wurde auch die tertiäre Verbindung, das Tripiperidinborin, erhalten.

Die Chlorborine sind, wie aus den nachfolgenden Versuchen ersichtlich ist, sehr leicht darzustellen und bilden farblose, leicht gelblich werdende Flüssigkeiten, welche die Flamme intensiv grün färben. Die Anfangsglieder rauchen sehr stark an der Luft, die höheren Homologen nicht mehr. In Wasser gegossen, werden sie sofort, jedoch ohne Zischen, wie dieses beim Phenylchlorborin der Fall ist, zersetzt.

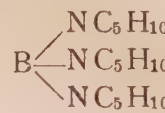
Einwirkung von Bortrichlorid auf Piperidin.

Tripiperidinborin.



5 g Chlorbor wurden in einem in starker Kältemischung befindlichen Erlenmeyer-Kolben hineindestilliert und allmählich aus einem Scheidetrichter 21,6 g Piperidin tropfenweise hinzugefügt. Obige Mengenverhältnisse wurden angewandt, um zu dem

Tripiperidid



zu gelangen nach der Gleichung

$$BCl_3 + 6\,C_5H_{10}NH = B(C_5H_{10}N)_3 + 3\,C_5H_{10}NH.HCl.$$

Beim Zutropfenlassen des Piperidins trat starke Reaktion ein, und es ist geraten, das Piperidin ganz

allmählich zuzufügen, da sonst die Reaktion zu heftig und sogar unter Feuererscheinung verläuft. Das Gemisch liess man noch einige Zeit in Kältemischung stehen und verrieb es nunmehr gründlich mit einem Glasstabe. Alsdann wurde wasserfreier Äther zugesetzt und das Gemisch während einiger Stunden sich selbst überlassen, um das Absetzen des salzsauren Piperidins zu veranlassen.

Die Lösung wurde durch wiederholtes Abfiltrieren von dem salzsauren Piperidin getrennt, der Äther auf dem Wasserbade vollständig abdestilliert, der Rest in ein trockenes Kölbchen gefüllt und im luftverdünnten Raume fraktioniert. Bei 165° C. und 48 mm ging eine hell gefärbte Masse über, die in der Vorlage sofort erstarrte und sich durch die Analyse als die gesuchte Verbindung ergab.

Bor wurde durch Grünfärbung der Bunsenflamme und durch Alkohol und Schwefelsäure nachgewiesen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1325 g Substanz gaben bei 776 mm Barometerstand und 12° C. 17 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 15{,}9\ \%$.	15,55 %.

Einwirkung von Bortrichlorid auf Diisobutylamin.

Diisobutylamin-Chlorborin.

$(C_4H_9)_2NBCl_2$.

5 g Chlorbor werden in einen stark abgekühlten Erlenmeyer-Kolben hineindestilliert und nachher vermittelst eines Tropftrichters die berechnete Menge Dibutylamin — in diesem Falle 11,0 g — allmählich hinzugegeben.

Obige Menge von Butylamin wurde angewandt, um zu dem Chlorborin $(C_4H_9)_2NBCl_2$ nach der Gleichung

$$BCl_3 + 2\,(C_4H_9)_2NH =$$
$$(C_4H_9)_2N\,.\,BCl_2 + (C_4H_9)_2NH\,.\,HCl$$

zu gelangen.

Beim Hinzutropfenlassen von Diisobutylamin trat stürmische Reaktion ein. Nachdem alles Dibutylamin zugegeben war, wurde, um die Reaktion zu Ende zu führen, die Masse mit einem Glasstabe gründlich verrieben. Hierauf fügte man wasserfreien Äther hinzu, liess während einiger Stunden das salzsaure Dibutylamin sich absetzen und filtrierte in einen trockenen Kolben. Der Rückstand wurde noch einige Male mit wasserfreiem Äther ausgewaschen.

Auf dem Wasserbade wurde nun der Äther abdestilliert, wobei eine gelbe Flüssigkeit zurückblieb. Letztere wurde in einen kleinen, vollständig trockenen Fraktionskolben gebracht und im luftverdünnten Raume fraktioniert. Bei 92—94° C. und 17 mm Druck — das Ölbad zeigte 140° C. — ging die reine Verbindung über. Dieselbe stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, welche an der Luft nicht raucht; vermittelst eines Platindrahtes in die Flamme gebracht, zeigte sich die Grünfärbung der Borverbindungen.

Die Chlorbestimmung wurde folgendermassen ausgeführt: Die in einem kleinen Wägegläschen abgewogene Substanz wurde in eine Stöpselflasche gebracht, welche etwas reine Natronlauge enthielt und nach dem Verschliessen der Flasche durch Neigen derselben das Chlorid mit der Lauge in Berührung gebracht. Es trat dann sofortige Zersetzung unter starker Rauchbildung ein. Sobald die Nebel vollständig absorbiert waren, wurde die Lösung in ein Becherglas gegeben und das Chlor nach der bekannten Methode mit $AgNO_3$ als AgCl bestimmt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2500 g Substanz gaben 0,3440 g AgCl, entsprechend 33,99 % Cl.

II. 0,2524 g Substanz gaben 0,3410 g AgCl, entsprechend 33,68 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Cl = 33,81 %.	33,99 %	33,68 %.

Einwirkung von Bortrichlorid auf Dipropylamin.

Dipropylamin-Chlorborin.

$(C_3H_7)_2NBCl_2$.

Die Darstellung wurde so ausgeführt wie die vorige.

5 g BCl_3 wurden in einem trockenen Kolben destilliert und allmählich unter starker Kühlung 8,5 g $(C_3H_7)_2NH$ hinzugegeben, um die oben angegebene Verbindung zu erhalten.

Nachdem alles Dipropylamin zugesetzt war, wurde, um die Reaktion zu beendigen, die Masse mit dem Glasstabe gründlich verrieben.

Alsdann wurde Äther zugefügt und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Morgen wurde abfiltriert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Letzterer wurde auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand behufs Fraktionierens in einen kleinen trockenen Kolben gefüllt. Bei

99° C. unter 45 mm Druck — das Ölbad zeigte 160° C. — ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die sich als die gesuchte Verbindung ergab.

Die Analyse, welche genau wie die vorige ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat:

0,3066 g Substanz ergaben 0,4818 g AgCl, entsprechend 38,8 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 39,01 %.	38,8 %.

Einwirkung von Bortrichlorid auf Diäthylamin.

Diäthylamin-Chlorborin.

$(C_2H_5)_2NBCl_2$.

In einen stark abgekühlten Erlenmeyer-Kolben wurden 5 g Chlorbor destilliert und nachher vermittelst eines Scheidetrichters die auf die Verbindung

$(C_2H_5)_2NBCl_2$

berechnete Menge Diäthylamin zugegeben. Auch hier tritt sehr lebhafte Reaktion ein, so dass es geraten ist, das Diäthylamin langsam hinzuzufügen und stark zu kühlen. Nach Verreibung mit einem Glasstabe lässt man das Gemisch mit wasserfreiem Äther einige Zeit stehen, filtriert die Lösung ab, wäscht den Rückstand einige Male mit wasserfreiem Äther aus und verdunstet letzteren auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird in einen kleinen Fraktionskolben gefüllt und destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 140—145° C.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3508 g Substanz lieferten 0,6403 g AgCl, entsprechend 45,32 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 46,01 %.	45,32 %.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für die freundliche Unterstützung, welche er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess.